ランジュバン系の非平衡状態におけるエネルギー流と揺動散逸関係の破れとの関係(複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学諸問題-タンパク質とその周辺-,研究会報告)

原田, 崇広

ランジュバン系の非平衡状態における エネルギー流と揺動散逸関係の破れとの関係

京都大学 大学院理学研究科　原田 崇広 [1]

ランジュバン方程式で記述される系の非平衡定常状態において、散逸率と揺動散逸関係との破れとをつなぐ等式関係を提示する。非平衡定常状態にある系においては、外部から受け取ったエネルギーを環境（熱浴）へと散逸する事によって、系が定常状態に維持される。一方、熱平衡状態にある系では、熱力学変数のフラックスの揺らぎと応答係数との間に、系および熱浴の温度を介した簡潔な関係が成立することが知られており、揺動散逸定理と呼ばれている。しかし、そのような関係（揺動散逸関係）は、平衡から遠く離れた系においては成立しない。本稿では、ランジュバン方程式で記述されるような非平衡系においては、系のエネルギー散逸率が揺動散逸関係の破れの度合いを用いて表現できる事を示す。ここで提示した関係式は、実験的に測定可能な量だけで閉じているため、様々な実験系に応用することが可能である。特に、生体分子モーターの運動メカニズムを解明する上で、本稿で提示する結果がどのように役立つかを議論する。

1　はじめに

近年の実験技術の発展に伴って、分子モーターのようなタンパク質複合系について、定量的な実験が可能になり、詳細な実験データが得られつつある。そうして得られた実験結果を解釈するために、これまでにも様々な理論的アプローチがとられていて、それらは大きく二つに分けられるであろう。一つは可能な限り系の詳細を取り込んだモデルを用いて分子動力学計算を行い、実験データの定量的解釈を目指すもの、もう一つは非常に抽象化された“おもちゃ”のモデルを詳しく解析して、実験結果の定性的な理解を与えようとするもの（e.g. ラチェット模型など）である。現実に存在する分子モーターのメカニズムを理解するためには、前者のような方法論は避けて通れないと考えられるが、現時点では解析可能な系のスケールに制限が大きいのも実情である。かといって後者のような抽象的なモデルでは、実験結果の定量的な側面を説明しきれないし、また同じような結果を与えるモデルはいくつでも考えることができるという本質的な困難がある。

抽象モデルのそのような問題点は、モデルが実験的に測定可能な物理量だけで閉じていないことに由来している。たとえばラチェット模型では周期ポテンシャルの存在をしばしば仮定するが、その周期ポテンシャルのプロファイルを実験的に測定するのはきわめて困難である。また系に課されている非平衡条件を実験的に特定するのも容易ではない。従って、実験との比較に耐えうる予言をするためには、実験的に測定可能な量だけで閉じた、定量的な命題を提出する必要がある。

[1]E-mail: t.harada@scphys.kyoto-u.ac.jp

その命題は、モデルの解釈などに依存することなく、実験的測定のみからテストされなければならない。

本稿では、そのような命題の一つの例として、非平衡ランジュバン系において最近示された、エネルギー散逸率を他の測定量と関係づける等式関係を紹介する [1, 2]。

2 モデルと結果

ここで扱うのは、一次元線路上を微粒子がブラウン運動しているような系である。粒子は以下のようなランジュバン方程式に従って運動するとする。

$$\gamma\dot{x}(t) = F\left(x(t), \sigma(t)\right) + \xi(t) + \varepsilon f_{\mathrm{p}}(t), \tag{1}$$

ここで γ は散逸係数、$\xi(t)$ は平均 0、分散 $2\gamma k_{\mathrm{B}}T$ の白色ガウスノイズで、T は系の温度である。$F(x(t),\sigma(t))$ は系に働く力（保存力／非保存力含む）であり、ここでは粒子の内部状態, $\sigma(t)$, に依存するとしている。$\sigma(t)$ は $\{0,1,\cdots,n-1\}$ 上の Poisson 過程であるとし、$\sigma\to\sigma'$ という状態間遷移が起こる遷移率, $\alpha_{\sigma\sigma'}(x)$, は一般に粒子の座標に依存しても良い。またここでは、粒子の内部状態によって、粒子が感じるポテンシャル（周期 ℓ の周期ポテンシャルとする）が切り替わる、とする。つまり

$$F(x,\sigma) \equiv -\frac{\partial U_\sigma(x)}{\partial x} \tag{2}$$

ただし $U_\sigma(x)$ は状態 σ において粒子が感じるポテンシャル、とする。(1) 式右辺の最後の項は、系の応答を測定するための微小外力である（$\varepsilon \ll 1$）。

ここで導入したモデル (1), (2) は、フラッシングラチェットと呼ばれる有名なモデルである。このモデルでは、粒子の内部状態の遷移確率, $\alpha_{\sigma\sigma'}(x)$, と各状態におけるポテンシャル, $U_\sigma(x)$, とが、任意の σ, σ', x について次のような条件（詳細釣り合いの条件）を満たしている場合に限り、系が熱平衡に達する。

$$\mathrm{e}^{-U_\sigma(x)/k_{\mathrm{B}}T}\alpha_{\sigma\sigma'}(x) = \mathrm{e}^{-U_{\sigma'}(x)/k_{\mathrm{B}}T}\alpha_{\sigma'\sigma}(x) \tag{3}$$

そのような熱平衡状態においては、粒子の平均速度, v_{s}, は 0 であるし、また系への正味のエネルギー入出力も 0 である。一方、遷移率やポテンシャルが条件 (3) を破っている場合には、系は非平衡定常状態に達する。つまり粒子は一般に 0 でない平均速度を持ち、また外部から受け取ったエネルギーを熱浴へと散逸している。詳細は最近の総説 [3, 4] を参照されたい。

さて我々はこの系の内部の構造を知らないとして、外部からの測定可能な量だけによってこの系の非平衡定常状態を特徴づけたいと考える。そのために以下のような、測定可能な物理量を定義しておく。まず、定常状態 ($\varepsilon=0$) における平均速度 $v_{\mathrm{s}} \equiv \langle\dot{x}(t)\rangle_0$ を測ることができる。ここで $\langle\cdots\rangle_0$ は摂動がない状態におけるアンサンブル平均を表す。また平均速度からの揺らぎの相関関数

$$C(t) \equiv \left\langle[\dot{x}(t)-v_{\mathrm{s}}][\dot{x}(0)-v_{\mathrm{s}}]\right\rangle_0, \tag{4}$$

も測定可能である。次に、粒子に微小外力 $\varepsilon f_{\mathrm{p}}(t)$ を及ぼした場合の平均速度の応答は、応答関数 $R(t)$ を用いて次のように特徴づけられる。

$$\langle \dot{x}(t) \rangle_{\varepsilon} - v_{\mathrm{s}} = \varepsilon \int_{-\infty}^{t} R(t-s) f_{\mathrm{p}}(s) \mathrm{d}s + O(\varepsilon^2), \tag{5}$$

ただし、$\langle \cdots \rangle_{\varepsilon}$ は摂動がかかった状態におけるアンサンブル平均を表す。ここで $R(t)$ は $t \geq 0$ でのみ定義されているが、因果律の結果として、時刻 t の速度はそれより過去の時間の摂動の影響しか受けないから、$t < 0$ では $R(t) = 0$ と定義しておくのが自然である。

さて、系のパラメータが条件 (3) を満たしており系が平衡に達している場合、ここで定義した相関関数と応答関数の間には、$t \geq 0$ において次のような関係が成立する事を示せる [5]。

$$C(t) = k_{\mathrm{B}} T R(t) \tag{6}$$

ここで、任意の関数 $A(t)$ の Fourier 変換を次のように定義すると、

$$\tilde{A}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t) \mathrm{e}^{i\omega t} \mathrm{d}t. \tag{7}$$

(6) 式の Fourier 変換は次のようになる。

$$\tilde{C}(\omega) = 2 k_{\mathrm{B}} T \tilde{R}'(\omega) \tag{8}$$

ただし、$'$ は実部を表す。一方、パラメータが条件 (3) を満たしておらず、系が非平衡定常状態にある場合には、相関関数と応答関数の間に (6) や (8) のような関係（以下、「揺動散逸関係」と呼ぶ）は成り立たない。

もう一つ非平衡系を特徴づけるために重要な物理量として、系が単位時間当たりに熱浴へと散逸するエネルギー, $J(t)$, がある。

$$J(t)\mathrm{d}t \equiv [\gamma \dot{x}(t) - \xi(t)] \circ \mathrm{d}x(t), \tag{9}$$

ただし $\circ$ は Stratonovich の意味での積である [6]。非平衡定常状態においてはエネルギーバランスから、$\langle J(t) \rangle_0$ は系が単位時間当たりに入力されるエネルギーに等しい。当然この量は、平衡において 0 であり、非平衡定常状態では一般に正の値をとる（熱力学第 2 法則)。

以上の準備のもとで、以下のような関係式を証明することができる。

[定理] 定常状態における散逸率 $J(t)$ の平均は、揺動散逸関係の破れを用いて以下のように表せる。

$$\langle J \rangle_0 = \gamma \left\{ v_{\mathrm{s}}^2 + \int_{-\infty}^{\infty} \left[\tilde{C}(\omega) - 2 k_{\mathrm{B}} T \tilde{R}'(\omega) \right] \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \right\}, \tag{10}$$

証明については、文献 [1] を参照されたい。

3　物理的意味について

(10) 式右辺は、平衡状態で成り立つ揺動散逸関係 (8) が、非平衡定常状態において破れている度合いを表していることに注意されたい。つまり (10) 式は、非平衡定常状態にあるランジュバン系の定常エネルギー散逸率を、実験的に測定可能な揺動散逸関係の破れとして評価できることを表しており、冒頭で述べたような、測定可能量で閉じた命題を与えている。また、(10) 式の特徴として、元のモデル (1) の詳細、例えば $F(x,\sigma)$ としてどんな関数を選ぶかなど、には依存しない形をしていることが挙げられる。実際に、$F(x,\sigma)$ をどのように選ぼうとも、最後の結果 (10) はそのままの形で成立することを示せる。それだけでなく、(10) はラチェットモデルに限らず、非常に広いクラスの Langevin 系で一般的に成立する関係式になっている。ここでは詳細に述べる余裕がないが、(10) 式の結果は、系の自由度がもっと多い場合や、時間周期的な外力によって駆動される系の場合、また慣性の効く場合などにも一般化することができる。

次に、生体分子モーターの運動メカニズムを調べるために、ここで述べた結果がどのように使えるかを議論する。分子モーター系（モーター及びレールのタンパク質複合系）は、多数の複雑な分子からなる複合系であり、従って非常に多くの自由度を持つ系である。しかしながら、ある種の分子モーターの挙動を簡単なラチェットモデルを通して理解できるという示唆が実験的に得られつつある [7]。非常にたくさんの自由度を持つはずの系の振る舞いが、せいぜい 1～2 自由度のラチェットモデルで記述できるという事は決して自明ではない。そこで、この「分子モーターの運動を**何らかの**ランジュバン方程式で記述できる (A)」という仮定は定量的に検証される必要がある。

一方、この節の始めに述べた事柄から、関係式 (10) は、仮定 (A) が妥当であれば、分子モーター系でも成立することが予想される。そこで、もしも実験的に式 (10) が成り立つことを確認できたならば、それは仮定 (A) の妥当性の定量的な検証を与えることになる。逆に、もし式 (10) が実験で否定された場合、それはモーターの運動を記述するのに、その重心の並進運動だけを扱った (1) 式のようなモデルは妥当でないことになる。つまり、それ以外の何らかの自由度（分子の内部運動の自由度などであろう）が、モーターのエネルギー変換メカニズムにおいて重要な役割を果たしているという示唆が、(10) 式の検証を通して得られるのである。

このような観点から生体分子モーター系を解析することは、これまで行われなかったことであり、どのような自由度が重要で、どれはそれほど重要でないかを実験的に判断する上で、有用な指針を与えられることが期待される。

4　まとめおよび今後の課題

本稿では、非平衡定常状態にあるランジュバン系において、揺動散逸関係の破れがエネルギー散逸率に結びついていることを示す等式関係を提示した。この関係式は、モデルの詳細によらず、また線形非平衡の範囲を越えて厳密に成立する結果である。今後、このような関係式が成立する範囲がどこまで一般化できるのかを探ると共に、さまざまな実験系において検証していくことは、平衡から遠く離れた系の理解に大きく役立つことが期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究結果は、佐々真一氏、林久美子氏（東京大学）との共同研究によるものです。また、西山雅祥氏（京都大学）、吉森明氏（九州大学）、吉川研一教授（京都大学）との有益な議論に感謝します。この研究は、日本学術振興会の援助を受けて行われました（特別研究員 No. 5494）。

参考文献

[1] T. Harada and S. -i. Sasa, "Equality connecting energy dissipation with violation of the fluctuation-response relation", *submitted*; cond-mat/0502505.

[2] T. Harada, K. Hayashi, and S. -i. Sasa, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005), 3799.

[3] P. Reimann, Phys. Rep. **361** (2002), 57.

[4] J. M. R. Parrondo and B. J. de Cisneros, Appl. Phys. A **75** (2002), 179.

[5] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

[6] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 1234.

[7] Y. Okada and N. Hirokawa, Science **283** (1999), 1152.